

DERWENT- 1973-52569U  
ACC-NO:  
DERWENT- 199148  
WEEK:

*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Cross-linked polymers with improved transparency made by cross-linking under high temp and pressure

**PATENT-ASSIGNEE:** IKEGAI TEKKO KK[IKEG]

**PRIORITY-DATA:** 1972JP-011568 (January 31, 1972)

**PATENT-FAMILY:**

| PUB-NO            | PUB-DATE           | LANGUAGE |
|-------------------|--------------------|----------|
| DE <u>2303830</u> | A October 26, 1973 | DE       |
| FR 2170083        | A                  | FR       |
| JP 48080158       | A                  | JA       |

**APPLICATION-DATA:**

| PUB-NO      | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO        | APPL-DATE        |
|-------------|-----------------|----------------|------------------|
| DE 2303830A | N/A             | 1973DE-2303830 | January 26, 1973 |

**INT-CL-  
CURRENT:**

| TYPE | IPC                | DATE     |
|------|--------------------|----------|
| CIPP | H01 B <u>13/14</u> | 20060101 |
| CIPS | B29 B <u>7/00</u>  | 20060101 |
| CIPS | B29 C <u>47/00</u> | 20060101 |
| CIPS | B29 C <u>47/78</u> | 20060101 |
| CIPS | B29 C <u>47/92</u> | 20060101 |

**ABSTRACTED-PUB-NO:** DE 2303830 A

**BASIC-ABSTRACT:**

A uniform dispersion of cross-linking agent (A) in high-molecular material (B), made in a screw extruder, is cross-linked under higher temps. and pressures than those in the extruder, by fluidising and extruding through a die, in which it is cooled to prevent any further

molecular chain transference occurring. (B) is pref. polyethylene or PVC, and suitably examples of (A) are organic peroxides. Pressure during cross-linking is over 1000 kg./cm<sup>2</sup>. The cross-linked material can be moulded or extruded to give transparent prodts. with improved impact strength and steady working stress compared with those cross-linked by known processes.

**TITLE-** CROSS LINK POLYMER IMPROVE TRANSPARENT MADE HIGH  
**TERMS:** TEMPERATURE PRESSURE

**DERWENT-CLASS:** A14 A17 A34

**CPI-CODES:** A09-A02; A09-A05; A11-B07; A11-C02;

**POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**

|                   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| <b>Multipunch</b> | 03- | 041 | 046 | 047 | 048 | 061 | 062 | 063 | 231 | 266 | 267 | 341 | 359 | 392 |
| <b>Codes:</b>     | 394 | 396 | 415 | 450 | 451 | 473 | 494 | 506 | 507 | 508 | 516 | 523 | 531 | 551 |
|                   | 556 | 567 | 573 | 575 | 577 | 578 | 579 | 604 | 608 | 688 |     |     |     |     |

(51)

Int. Cl.:

B 29 f, 3/08

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 39 a4, 3/08

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

# Offenlegungsschrift 2 303 830

Aktenzeichen: P 23 03 830.4

Anmeldetag: 26. Januar 1973

Offenlegungstag: 30. August 1973

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum:

31. Januar 1972

(33)

Land:

Japan

(31)

Aktenzeichen:

11568-72

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung eines transparenten, hochmolekularen Materials

(51)

Zusatz zu:

—

(52)

Ausscheidung aus:

—

(71)

Anmelder:

Ikegai Tekko K. K., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG:

Henkel, G., Dr. phil.; Kern, R. M., Dipl.-Ing.; Feiler, L., Dr. rer. nat.;  
Hänzel, W., Dipl.-Ing.; Müller, F., Dipl.-Ing.; Patentanwälte,  
8000 München

(72)

Als Erfinder benannt:

Takiura, Mamoru; Ebisawa, Yasushi; Kawasaki, Kanagawa;  
Kikuchi, Noriyuki, Tokio (Japan)

Rechercheantrag gemäß § 28 a PatG ist gestellt

## PATENTANWÄLTE

HENKEL — KERN — FEILER — HÄNZEL — MÜLLER

DR. PHIL.

DIPL.-ING.

DR. RER. NAT.

DIPL.-ING.

DIPL.-ING.

TELEFON: 65 39 803 HENKEL D  
 TELEFON: 66 10 46 31 FEILER D  
 TELEGRAMME: TELEFOND MÜNCHEN

EDUARD-SCHMID-STRASSE 2  
 D-8000 MÜNCHEN 90

BAYERISCHE HYPOTHEKEN- UND  
 WECHSELBANK MÜNCHEN NR. 38-8333  
 POSTSCHECK: MCHN 1621 47-809

Ikegai Tekko Kabushiki Kaisha,  
 Tokio, Japan

26. JAN. 1973

Verfahren zur Herstellung eines transparenten, hochmole-  
kularen Materials

Wenn ein durch gleichmäßiges Dispergieren eines Vernetzungsmittels in einem hochmolekularen Material, z.B. einem Polyolefin oder einem Polyvinylchlorid, erhaltenes Gemisch bei Temperaturen und Drucken, bei welchen innerhalb eines Schneckenextruders noch keine Vernetzungsreaktion stattfindet, aufgeschmolzen und geknetet wird und das beim Verkneten erhaltene Gemisch anschließend in eine Reaktionskammer überführt und dort unter geeigneten Temperaturbedingungen einem hohen Druck ausgesetzt wird, kommt es innerhalb kurzer Zeit zu einer Vernetzung dieses Materials, wobei dieses selbst bei fortgeschrittener Vernetzung noch genügend fließfähig ist, um form- oder stranggepreßt zu werden. Es hat sich weiter gezeigt, daß sich erfindungsgemäß vernetzte Preßlinge weit besserer Eigenschaften und insbesondere weit besserer Transparenz herstellen lassen als nach üblichen bekannten Verfahren, indem man das aufgeschmolzene Harz bei seinem Durchtritt durch das Preßwerkzeug während des Preßvorgangs so rasch wie möglich abschreckt. Die vorliegende Erfindung betrifft nun eine auf diesen Erkenntnissen beruhende Verbesserung eines Verfahrens zur Herstellung eines transparenten, hochmolekularen Materials.

- 2 -

Es ist bekannt, transparentes Polyäthylen durch Anwendung von Radialstrahlen oder von hohen Drucken bei der Polyäthylenherstellung zu gewinnen. Ein vernetztes Polyäthylen besitzt zweifelsohne eine bessere Transparenz als reines Polyäthylen. Es findet sich jedoch nirgends ein Hinweis auf irgendwelche merklichen Verbesserungen der Eigenschaften von Polyäthylen, die einer derart verbesserten Transparenz direkt zugeschrieben werden müßten. Es war vielmehr zu vermuten, daß eine Erhöhung der Transparenz zu einer Erniedrigung der Festigkeit und damit zu einer Beschränkung der Verwendbarkeit von Polyäthylen führen würde.

Erfindungsgemäß hat es sich nun gezeigt, daß man beispielsweise bei der Herstellung vernetzter Preßlinge durch Extrudieren eines vernetzten Polyäthylens die Transparenz bzw. Durchsichtigkeit der als Endprodukt anfallenden Preßlinge unter gleichzeitiger Erhöhung der Glasübergangstemperatur und Verbesserung seines elektrischen Widerstands erhöhen kann, wenn man die Vernetzungsreaktion mit einem fließenden Polyäthylen durch Anlegen eines hohen Drucks (d.h. eines Drucks von mehr als  $1000 \text{ kg/cm}^2$ ) unter geeigneten Temperaturbedingungen durchführt und das in diesem Zustand befindliche Polyäthylen vor dem Austritt aus dem Preßwerkzeug rasch auf eine Temperatur abschreckt, bei der kein Kettenübergang mehr von seiner Molekülkette stattfindet.

Nach dem Verfahren gemäß der Erfindung erhaltene Preßlinge besitzen eine bessere Durchschlagfestigkeit sowie Arbeitsspannung als übliche vernetzte Gegenstände, die durch Pressen von Polyäthylen in Formen mit Hilfe eines Extruders und anschließendes Vernetzen dieser Preßlinge nach dem Hochdruckdampfverfahren, nach dem Hochtemperaturflüssigungsverfahren, durch Vulkanisation in einer Bleiummantelung, nach dem Grace-Verfahren, dem Engel-Verfahren, durch Bestrahlung und dergleichen, hergestellt wurden. Darüber hinaus

+ bzw. seiner Stehspannungseigenschaften

-3-

309835/0839

sind die erfindungsgemäß erhältlichen Preßlinge in keiner Weise nach bekannten Verfahren hergestellten Preßlingen in ihrer Hitzebeständigkeit unterlegen. Diese Tatsachen werden durch die Ergebnisse von Röntgenstrahlenbeugungsuntersuchungen, einer elektronenmikroskopischen Analyse, von Schmelzpunktmessungen und Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop bestätigt. Wenn man die Ergebnisse dieser Untersuchungen im Zusammenhang betrachtet, läßt sich die Steigerung der Transparenz bzw. Durchsichtigkeit von erfindungsgemäß hergestellten hochmolekularen Materialien wie folgt erklären:

Eine Vernetzungsreaktion unter Hochdruck findet statt, wenn die Moleküle ein für diese Reaktion erforderliches Energieniveau erreicht haben; der Bindungswinkel der Kohlenstoffatome ist jedoch in der Regel instabil und deformiert. Darüber hinaus ist der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen kurz und in einem instabilen Zustand gehalten. Das Ergebnis davon ist, daß eine nur teilweise Vernetzung stattfindet, wobei die Kette nicht stark wachsen kann. Wenn nun dieses teilweise vernetzte Material in einem solchen Zustand unter Hochdruck abgeschreckt wird, kommt es bei einer Faltung der Kette zu einer Trennung am jeweiligen Knick. Folglich besitzt die erhaltene Lamelle nur eine Stärke von etwa 100 Å. Die Dicke einer Lamelle bei reinen Polyäthylen-Preßlingen und nach üblichen Vernetzungsverfahren vernetzten Polyäthylen-Preßlingen liegt üblicherweise im Bereich von 300 bis 400 Å. Wenn sich ein Spherulit bildet, während sich das Material in dem geschilderten Zustand befindet, wird dieser nicht groß, so daß eine Auflösung der Struktur mit Hilfe eines optischen Mikroskops unmöglich wird. Wenn man dagegen das Material durch Nicol'sche Prismen eines Polarisationsmikroskops bei 1000-facher Vergrößerung betrachtet, läßt sich unzweifelhaft ein Unterschied im Aufbau von erfindungsgemäß herstellbaren Preßlingen und Preßlingen aus

reinem Polyäthylen einerseits und nach üblichen Verfahren vernetztem Polyäthylen andererseits feststellen. Soweit dies eine Beobachtung bei 1000-facher Vergrößerung zeigt, besitzen die erfindungsgemäß herstellbaren Preßlinge einen sehr gleichmäßigen Aufbau bzw. eine sehr gleichmäßige Zusammensetzung. Trotzdem muß man daraus noch nicht schließen, daß kein Spherulit vorhanden ist. Eher ist zu vermuten, daß der Aufbau von erfindungsgemäß herstellbaren Preßlingen der Struktur zweidimensionaler Spherulite aus einem Bündel strangartiger Fibrillen mit einer Größe von höchstens  $1 \mu$  - wie dies bei einem gestreckten Film zu sehen ist - ähnelt.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß bei Lamellen oder Fibrillen einer ursprünglich gegebenen Stärke zwischen den Lamellen während ihres Wachstums zu Spheruliten Poren gebildet werden. Es ist ebenfalls bekannt, daß auf der Seite einer Lamelle eine spiralförmige Umordnung stattfindet, wobei von dieser Lamelle eine neue Lamelle abzweigt wird. Hierbei wird der gebildete Porenraum bis zu einem gewissen Grad wieder ausgefüllt. Offensichtlich ist es jedoch schwierig, den Porenraum vollständig auszufüllen, was dazu führt, daß eine Lichtstreuung erfolgen kann. Wenn andererseits unter Hochdruck abgeschreckt wird, kommt es zwar zu einer Spherulit-, jedoch zu keiner Porenbildung, was sich in einem gleichmäßigen Aufbau ausdrückt.

Da im Rahmen des Verfahrens gemäß der Erfindung das in fließfähiger Form unter Hochdruck zu verpressende Material abgeschreckt wird, konnte eine Orientierung der Molekülketten erreicht werden, wodurch die Zugfestigkeit erhöht wird.

Im folgenden werden die bei den eingangs genannten Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse im einzelnen diskutiert:

Das bei den Untersuchungen verwendete vernetzte Polyäthylens bestand aus einem Gemisch, das durch Vermischen von 100 Gewichtsteilen niedrigdichten Polyäthylens mit einer Dichte von 0,92 und einem Schmelzindex von 2,0 mit 1,25 Gewichtsteilen Dicumenylperoxid (als Vernetzungsmittel) und 0,5 Gewichtsteil eines Antioxidationsmittels hergestellt worden war.

Die Figuren 1 und 2 zeigen graphische Darstellungen der Ergebnisse von Röntgenstrahlenbeugungsuntersuchungen, die die Kristallinität eines in üblicher bekannter Weise vernetzten Polyäthylens bzw. eines erfindungsgemäß vernetzten Polyäthylens zeigen. Die Figuren 3 und 4 stellen Röntgenphotographien dar, aus denen der Grad der Orientierung der Moleküle eines in üblicher bekannter Weise vernetzten Polyäthylens bzw. eines erfindungsgemäß vernetzten Polyäthylens hervorgeht. Die Figur 5 stellt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines erfindungsgemäß vernetzten Polyäthylens dar. Die Figur 6 zeigt eine Kurve des Schmelzpunkts dieses Polyäthylens und Figur 7 stellt eine polarisationsmikroskopische Aufnahme des vernetzten Polyäthylens dar.

(1) Ergebnisse der Röntgenstrahlenbeugungsuntersuchungen:

Figur 1 zeigt die Kristallinität aus einer engen Winkelstreuung im Falle eines in üblicher Weise vernetzten Polyäthylens, welches durch Auspressen aus einem Extruder und anschließendes Vernetzen mit Hilfe eines Dampfrohres unter einem Druck von  $20 \text{ kg/cm}^2$  erhalten wurde; Figur 2 zeigt die Kristallinität aus einer engen Winkelstreuung im Falle eines erfindungsgemäß vernetzten Polyäthylens, das durch Vernetzen in fließfähiger Form bei einer Temperatur von  $160^\circ\text{C}$  unter einem Druck von  $1000 \text{ kg/cm}^2$  und anschließendes Abschrecken auf eine Temperatur von  $95^\circ\text{C}$  (mit einer Abschreckgeschwindigkeit von  $2^\circ\text{C/min}$ ) bei demselben Druck



hergestellt worden war. Ein Vergleich der Figuren 1 und 2 zeigt, daß die Kristallinität des erfindungsgemäß vernetzten Polyäthylens um etwa 20% niedriger ist als die Kristallinität des in üblicher bekannter Weise vernetzten Polyäthylens.

Die Orientierungsgrade der betreffenden Polyäthylene, die durch breite Winkelstreuung ermittelt wurden, sind in den Figuren 3 und 4 dargestellt. Figur 3 zeigt den Orientierungsgrad im Falle des in üblicher bekannter Weise vernetzten Polyäthylens; Figur 4 zeigt den Orientierungsgrad im Falle des erfindungsgemäß vernetzten Polyäthylens, welches durch Vernetzen in fließfähiger Form bei einer Temperatur von  $160^{\circ}\text{C}$  unter einem Druck von  $1000\text{ kg/cm}^2$  und anschließendes Abschrecken auf eine Temperatur von  $95^{\circ}\text{C}$  (bei einer Abschreckgeschwindigkeit von  $2^{\circ}\text{C/min}$ ) unter demselben Druck erhalten wurde. Die Figur 4 zeigt, daß in diesem Falle eine bestimmte Orientierung erfolgt ist.

## (2) Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Analyse:

Figur 5 stellt eine elektronenmikroskopische Aufnahme dar, die bei 9000-facher Vergrößerung und einem Schattenwinkel von  $20^{\circ}$  aufgenommen wurde. Diese Aufnahme stammte von einem erfindungsgemäß vernetzten Polyäthylen, das durch Vernetzen in fließfähiger Form bei einer Temperatur von  $160^{\circ}\text{C}$  unter einem Druck von  $1000\text{ kg/cm}^2$  und anschließendes Abschrecken auf eine Temperatur von  $95^{\circ}\text{C}$  (mit einer Abschreckgeschwindigkeit von  $2^{\circ}\text{C/min}$ ) unter demselben Druck erhalten worden war. Die Bestimmung der Lamellendicke aufgrund dieser Aufnahme ergab eine Dicke von etwa  $100\text{ \AA}$ .

## (3) Ergebnisse der Schmelzpunktsbestimmung:

Figur 6 zeigt das Ergebnis einer Schmelzpunktsbestimmung

eines erfindungsgemäß vernetzten Polyäthylens, welches durch Vernetzen in fließfähiger Form bei einer Temperatur von  $160^{\circ}\text{C}$  unter einem Druck von  $1000\text{ kg/cm}^2$  und anschließendes Abschrecken auf eine Temperatur von  $95^{\circ}\text{C}$  (mit einer Abschreckgeschwindigkeit von  $2^{\circ}\text{C/min}$ ) unter demselben Druck erhalten worden war, mit Hilfe eines Differentialabtastricolorimeters. In Figur 6 ist auf der Abszisse die Temperatur zum Zeitpunkt der Messung und auf der Ordinate das Zeitdifferential der Enthalpie aufgetragen. Infolge des Anstiegs des Schmelzpunkts stiegen auch die Glasübergangstemperatur und die dielektrische Durchschlagsspannung. Dies wird durch die Tatsache bestätigt, daß ein 1 mm starker Prüfling eines Volumens von  $1\text{ cm}^3$  aus einem in üblicher Weise vernetzten Polyäthylen einer maximalen Spannung von 25 KV, ein identischer Prüfling aus einem erfindungsgemäß vernetzten Polyäthylen 30 KV widerstand.

(4) Ergebnisse der Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop:

Beim Betrachten durch Nicol'sche Prismen bei 1000-facher Vergrößerung zeigte ein in üblicher Weise vernetztes Polyäthylen das in Figur 7 dargestellte, kreuzförmige Muster, wobei die Spheruliten groß genug sind, um festgestellt werden zu können. Ein erfindungsgemäß durch Abschrecken unter hohem Druck vernetztes Polyäthylen läßt dagegen bei Betrachtung durch Nicol'sche Prismen bei 1000-facher Vergrößerung keine Spherulite erkennen, was die Tatsache bestätigt, daß ihre Größe unter  $1\text{ }\mu$  liegt.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines transparenten, hochmolekularen Materials nach einem Hochdruckverfahren, bei welchem das Ausgangsmaterial in fließfähiger Form vernetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch, welches durch gleichmäßiges Dispergieren eines Vernetzungsmittels in einem hochmolekularen Material innerhalb eines Schneckenextruders erhalten wurde, unter Temperatur- und Druckbedingungen, bei denen keine Vernetzungsreaktion stattfindet, aufschmilzt und knetet; daß man das beim Verkneten erhaltene Gemisch vernetzt, indem man es durch Anlegen höherer Temperaturen und Drucke, als sie innerhalb des Schneckenextruders herrschen, zum Fließen bringt und daß man das derart vernetzte Material durch ein Werkzeug extrudiert, nachdem es in diesem Werkzeug auf eine solche Temperatur heruntergekühlt wurde, daß keine Kettenübertragung der Molekülkette des Materials mehr stattfindet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man von Polyäthylen als hochmolekularem Material ausgeht.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man von Polyvinylchlorid als hochmolekularem Material ausgeht.

- 9 -

Leerseite

- $\beta$ -  
FIG. 1

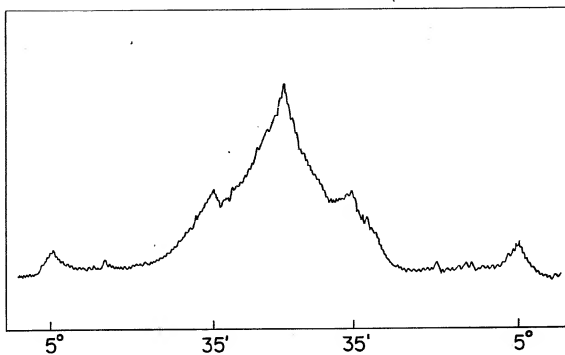
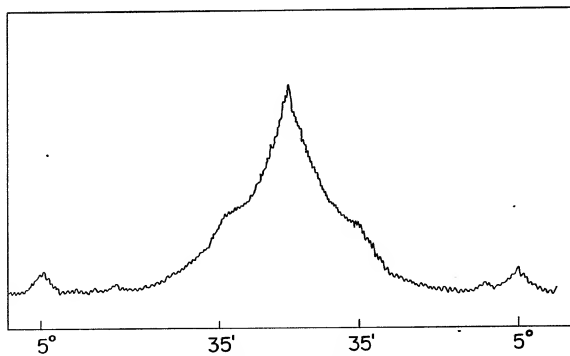


FIG. 2

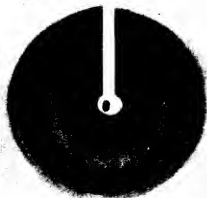


309835/0839

Ikegai Tekko Kabushiki Kaisha  
Tokio, Japan

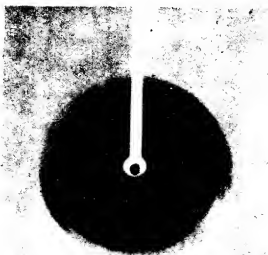
-10-

FIG. 3



V Cu 35KV-20mA  
60mm 45MINUTES

FIG. 4



Lax-z 40KVA-20mA  
Cu 60mm AS 30MINUTES

309835/0839

-M-

FIG. 5



FIG. 7



-12-

FIG. 6

